

# EUROPEAN PATENT OFFICE

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 2000264972  
PUBLICATION DATE : 26-09-00

APPLICATION DATE : 16-03-99  
APPLICATION NUMBER : 11069677

$$30^{\circ} \leq RA \leq 45^{\circ}$$

I

APPLICANT : NIPPON SYNTHETIC CHEM IND CO  
LTD:THE;

INVENTOR : MATSUI KAZUTAKA;

INT.CL. : C08J 3/12 C08F 8/12 C08F 16/06 //  
B29B 9/06 B29K 29:00 C08L 29:04

TITLE : PELLET OF SAPONIFIED MATERIAL  
OF ETHYLENE-VINYL ACETATE  
COPOLYMER

$$0.6 \leq BD \leq 0.8 \text{ (g/cc)}$$

II

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject pellets excellent in a field property on their melt molding and capable of providing a formed material having a high dimensional precision such as a shape, thickness, by palletizing an ethylene-vinyl acetate copolymer so as to have a specific resting angle.

SOLUTION: The pellets of a saponified material of an ethylene-vinyl acetate copolymer (hereinafter as EVOH) of which resting angle satisfies the condition of formula I, are obtained. It is preferable that the bulk density of the EVOH pellets satisfies the condition of formula II. Such pellets are obtained e.g. by preparing a solution of the EVOH, palletizing it by extruding in a strand state to obtain the EVOH pellets having a specific water content (preferably, finally having 0.01-0.5 wt.% water content) after passing through a drying process and attaching a lubricating agent on the surfaces of the pellets. The obtained EVOH pellets can be used as a film, sheet, container, or the like, by melt molding, or the like.

COPYRIGHT: (C)2000.JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-264972

(P2000-264972A)

(43) 公開日 平成12年9月26日 (2000.9.26)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マコード* (参考)
C 0 8 J 3/12	C E X	C 0 8 J 3/12	C E X Z 4 F 0 7 0
C 0 8 F 8/12		C 0 8 F 8/12	4 F 2 0 1
16/06		16/06	4 J 1 0 0
// B 2 9 B 9/06		B 2 9 B 9/06	
B 2 9 K 29:00			

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 10 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平11-69677

(22) 出願日 平成11年3月16日 (1999.3.16)

(71) 出願人 000004101

日本合成化学工業株式会社

大阪府大阪市北区大淀中一丁目1番88号

梅田スカイビル タワーイースト

(72) 発明者 仁宮 賢二

大阪府茨木市室山2丁目13番1号 日本合

成化学工業株式会社中央研究所内

(72) 発明者 松井 一高

岡山県倉敷市松江4丁目8番1号 日本合

成化学工業株式会社水島事業所水島工場内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物ペレット

(57) 【要約】

【課題】 溶融成形時に押出機へのフィード性に優れ、成形中の押出機のトルク変動と吐出変動が少なく、形状や厚み等の寸法精度に優れた成形物を得ることができるエチレン-酢酸ビニル系共重合体ケン化物ペレットを提供すること。

【解決手段】 ペレットの安息角を30～45°の範囲にする。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 安息角（RA）が下記（1）式の条件を満足することを特徴とするエチレン-酢酸ビニル共重合体ケミカル物ペレット。

$$30^{\circ} \leq RA \leq 45^{\circ} \quad \cdots (1)$$

【請求項2】 安息角（RA）が下記（1'）式の条件を満足することを特徴とするエチレン-酢酸ビニル共重合体ケミカル物ペレット。

$$30^{\circ} \leq RA \leq 40^{\circ} \quad \cdots (1')$$

【請求項3】 安息角（RA）が下記（1''）式の条件を満足することを特徴とするエチレン-酢酸ビニル共重合体ケミカル物ペレット。

$$32^{\circ} \leq RA \leq 37^{\circ} \quad \cdots (1'')$$

【請求項4】 嵩密度（BD）が下記（2）式の条件を満足することを特徴とする請求項1～3いずれか記載のエチレン-酢酸ビニル共重合体ケミカル物ペレット。

$$0.6 \leq BD \leq 0.8 \text{ (g/cc)} \quad \cdots (2)$$

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、エチレン-酢酸ビニル共重合体ケミカル物（以下、EVOHと略記する）のペレットに関し、更に詳しくは溶融成形時のフィード性（樹脂の押出機への食い込み性）に優れ、成形中の押出機のトルク変動と吐出変動が少なく、得られる成形物の寸法精度が極めて良好なEVOHペレットに関する。

## 【0002】

【従来の技術】 一般に、EVOHはその透明性、ガスバリア性、保香性、耐溶剤性、耐油性などに優れており、かかる特性を生かして、食品包装材料、医薬品包装材料、工業薬品包装材料、農業包装材料等のフィルムやシート、或いはボトル等の容器等に成形されて利用されている。

【0003】 かかる成形にあたっては、通常EVOHペレットを押出機等に投入して、溶融成形によりフィルム状やシート状等に成形されるのであるが、かかるEVOHペレットの性状によっては、目的とするEVOH成形物が得られないこともある。例えば、成形物の形状や厚み等の精度が低下することもあり、該ペレットの性状は大変重要なものとなりつつあり、かかる点を考慮して、特公昭47-38634号公報では、EVOHのメタノール-水混合溶液を50℃以下の水、またはメタノール-水混合液中にストランド状に押し出して析出させてEVOHペレットを得る方法が、特開昭53-9898号公報には、EVOH溶液をダイス細孔部から水、またはメタノール-水混合液中に吐出し、その直後にカウンターで分離して、球状のEVOHペレットを得る方法が、特\*

$$\text{安息角 (BD) (}^{\circ}\text{)} = \text{Arctan} (H/4.75) \quad \cdots (3)$$

ただし、Arctanとは逆正接関数を表す。

【0007】 また嵩密度（BD）とは、EVOHペレットを所定の容積に充填しうる重量をその容積で除した値

\* 開昭53-120767号公報には、析出させたEVOH溶液のストランドを特定の導入管を経て、切断部へ送給してEVOHペレットを得る方法が、特開昭62-106904号公報には、溶剤を含有させたEVOH溶液を凝固液中にストランド状に押し出してから切断してEVOHペレットを得る方法が、特開平3-61507号公報には、ストランドをベルトコンベヤを用いて切断部へ導入し、水をスプレーしながら切断してEVOHペレットを得る方法が、それぞれ記載されている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、上記の特公昭47-38634号公報、特開昭53-9898号公報、特開昭62-106904号公報開示の方法では、得られるEVOHペレットの溶融成形時のフィード性は不十分であり、また特開昭53-120767号公報、特開平3-61507号公報開示の方法でも、ペレット形状が比較的均一であることから、フィード性に対してある程度の効果は認められるものの、更なる改善の余地が残るものである。すなわち、昨今の市場からは、成形物の形状や厚み等の精度に対する要求は厳しくなっており、かかる要求に対応できるEVOHペレットの登場が待たれるところである。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】 そこで、本発明者は、かかる現況に鑑みて鋭意研究を重ねた結果、EVOHペレットの安息角と上記の解決課題に関連性があることを見出して本発明を完成するに至った。すなわち、安息角（RA）が下記（1）式の条件を満足するEVOHペレットが上記の目的を達成できることを見出したのである。

$$30^{\circ} \leq RA \leq 45^{\circ} \quad \cdots (1)$$

更には、かかるEVOHペレットの嵩密度（BD）が下記（2）式の条件を満足するとき、本発明の作用効果を顕著に得ることができるのである。

$$0.6 \leq BD \leq 0.8 \text{ (g/cc)} \quad \cdots (2)$$

【0006】 尚、ここで言う安息角とは、EVOHペレットをロートなどから平面上に落下させ円錐状に堆積させたときの、円錐の母線と水平面との成す角を意味し、具体的には、水平に置かれたガラス容器（内寸：直径9.3cm、高さ2cm）に該容器の上面から10cmの高さより足径8mmのガラスロートを介してEVOHペレットを容器から溢れるまで自由落下させて、できた円錐状のEVOHペレットの容器上面の水平面を底面とする山の高さ（Hcm）を測定して、下記（3）式により算出されるもので、測定は3回行って、その平均値を安息角（RA）とする。

$$\text{安息角 (BD) (}^{\circ}\text{)} = \text{Arctan} (H/4.75) \quad \cdots (3)$$

を意味し、具体的には、体積400cc（内寸：直径7.4cm、高さ9.3cmの円筒形）の金属製カップ（重量xg）に該カップの上面から10cmの高さより

足径8mmのガラスロートを介してEVOHペレットを自由落下させて金属製カップ上縁部より上に溢れたEVOHペレットを該縁部にそって平らに取り除いて、金属製カップと該カップに充填されたEVOHペレットの総重量(y g)を測定して、下記(4)式により算出されるもので、測定は3回行って、その平均値を高密度(BD)とする。

高密度(a/cc) = (y - x) / 4.00 ……(4)

【0008】

【発明の実施の形態】以下に、本発明を詳細に述べる。本発明のEVOHペレットの原料となるEVOHとしては、特に限定されないが、エチレン含有量が20～60モル%（更には25～55モル%）、ケン化度が90モル%以上（更には95モル%以上）のものが用いられ、該エチレン含有量が20モル%未満では高湿時のガスバリア性、溶融成形性が低下し、逆に60モル%を越えると十分なガスバリア性が得られず、更にケン化度が90モル%未満ではガスバリア性、熱安定性、耐湿性等が低下して好ましくない。また、該EVOHのメルトインデックス(MI)（210℃、荷重2150g）は、0.1～10.0g/10分（更には0.5～5.0g/10分）が好ましく、該メルトインデックスが該範囲よりも小さい場合には、成形時に押出機内が高トルク状態となって押出加工が困難となり、また該範囲よりも大きい場合には、成形物の機械強度が不足して好ましくない。該EVOHは、エチレン-酢酸ビニル共重合体のケン化によって得られ、該エチレン-酢酸ビニル共重合体は、公知の任意の重合法、例えば、溶液重合、懸濁重合、エマルジョン重合などにより製造され、エチレン-酢酸ビニル共重合体のケン化も公知の方法で行い得る。

【0009】また、本発明では、本発明の効果を阻害しない範囲で共重合可能なエチレン性不飽和単量体を共重合していてもよく、かかる単量体としては、プロピレン、1-ブテン、イソブテン等のオレフィン、物、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、（無水）フタル酸、（無水）マレイ酸、（無水）イタコン酸等の不飽和酸類あるいはその塩あるいは炭素数1～18のモノまたはジアルキルエスチル類、アクリルアミド、炭素数1～18のN-アルキルアクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、2-アクリルアミドプロパンスルホン酸あるいはその塩、アクリルアミドプロピルジメチルアミンあるいはその酸塩あるいはその4級塩等のアクリルアミド類、メタクリルアミド、炭素数1～18のN-アルキルメタクリルアミド、N,N-ジメチルメタクリルアミド、2-メタクリルアミドプロパンスルホン酸あるいはその塩、メタクリルアミドプロピルジメチルアミンあるいはその酸塩あるいはその4級塩等のメタクリルアミド類、N-ビニルピロリドン、N-ビニルカルバミド、N-ビニルアセトアミド等のN-ビニルアミド類、アクリルニトリル、メタクリルニトリル等のシアン化ビ

ニル類、炭素数1～18のアルキルビニルエーテル、ヒドロキシアルキルビニルエーテル、アルコキシアルキルビニルエーテル等のビニルエーテル類、塩化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン、臭化ビニル等のハロゲン化ビニル類、トリメトキシビニルシラン等のビニルシラン類、酢酸アリル、塩化アリル、アリルアルコール、ジメチルアリルアルコール、トリメチル（3-アクリルアミド-3-ジメチルプロピル）-アンモニウムクロリド、アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸等が挙げられる。

【0010】本発明のEVOHペレットは、上記の如きEVOHから得られるのであるが、本発明においては、かかるEVOHペレットの安息角(RA)が前記の

(1)式の条件を満足することが必要で、かかる条件を満足しないときは本発明の目的を達成することは困難となる。すなわち、EVOHペレットの安息角が30°より小さいとき、および45°を越えるときは溶融成形時のフィード性が不均一となって、本発明の目的を達成することができないのである。かかる安息角の範囲は、更に好ましくは30～40°で、特に好ましくは32～37°である。かかる安息角を満足させるには特に限定されないが、(1)ペレット形状を円筒形（直径1～6mm、長さ1～6mm）にする、(2)ペレットの寸法分布を均一（直径及び長さ共に平均寸法が±5%以内のペレットの割合が95重量%以上）にする、(3)ペレットの含水率を0.01～0.5重量%とする、(4)エマルジョンタイプの滑剤をペレット表面に特定量均一に付着させる、等の方法を適宜組み合わせることにより可能となる。

【0011】すなわち、通常、EVOHをペレット化するに当たっては、EVOHの溶液を凝固液中にストランド状に押し出して凝固させ、その後切断してペレット状にしてから、必要に応じて洗浄を行い、乾燥処理することが行われており、かかるペレット化の工程において、①EVOH溶液の濃度、②EVOH溶液の押し出し時の温度、③EVOH溶液の溶媒の種類、④凝固液の種類、⑤凝固液の温度、⑥凝固液中のEVOHストランドの滞留時間、⑦凝固液中のカルゲン酸量、フルボン酸塩類塩量、カルボン酸エステル量、⑧凝固液とEVOHストランドの重量比、⑨ストランド径と切断後のEVOHペレットの長さ、更には洗浄の工程において、①洗浄水の温度、②洗浄時間、③洗浄水とEVOHペレットの重量比、また乾燥の工程における、①加熱ガスの温度、②加熱ガスの水分率、③加熱ガスの線速度・流量、④乾燥時の攪拌・流動の有無とその程度、そして滑剤付着の工程において、①滑剤の種類、②滑剤の性状、③付着量、④EVOHに対する滑剤の添加速度等をそれぞれ任意に調節することにより、本発明のEVOHペレットとすることができるのである。

【0012】特にこれらの中でも、ペレット化の工程に

における凝固液とEVOHストランドの重量比（凝固液/EVOHストランド）を50～10000とすること、凝固液中にカルボン酸を1～10000ppmおよび/またはカルボン酸金属塩を1～15000ppmおよび/またはカルボン酸エステルを1～50000ppm含有させること、滑剤付着の工程における滑剤の性状をエマルジョンタイプとすること、EVOH100重量部に対する滑剤（固形分）の添加速度を0.001～1重量部/hrとすること、付着量を10～1000ppmとすること、上記(1)～(4)の如き目的とするEVOHペレットを好適に得ることが可能となるのである。

【0013】更に本発明においては、EVOHペレットの高密度（B1）が前記の(2)式の条件を満足することが好ましく、かかる高密度が0.6（g/cc）未満および、8（g/cc）を越えると同等に熔融成形時のフィード性が更に不均一となる傾向にあり好ましくない。かかる高密度を調整するには、前述の安息角を満足させるための方法(1)～(4)に加えて、さらに(5)異形状ペレット数を減らす（割れ、欠け、潰れ、捻れ、融着ペレットの割合が1%以下）等の方法を挙げることができる。すなわち、前述の(1)～(4)の方法により、上記の高密度も満足するEVOHペレットが得られることもあるが、確実にかかる高密度を満足するEVOHペレットを得るためには、(5)の方法等を実施することが好ましく、具体的には乾燥工程において流動乾燥処理後に静置乾燥処理を行うこと、流動乾燥器内の加熱ガス線速度を0.7～10m/secとし静置乾燥器内の加熱ガス線速度を1m/sec未満とすること、高密度を満足する更に好ましいEVOHペレットを得ることができる。

【0014】本発明のEVOHペレットを得る方法について詳細に説明する。EVOHを溶液にするにあたっては、EVOHを溶解可能な溶媒に溶解すればよく、その溶媒や方法等については限定されないが、該溶媒としては、メタノール、エタノール、プロパノール、フェノール、ジメチルスルフォキシド（DMSO）、ジメチルホルムアミド（DMF）、ヘキサフルオロイソプロパノール（HFIP）等の溶剤やこれらの溶剤を含有する水溶液（混合溶媒）を挙げることができ、該水溶液の場合には水/溶剤の混合重量比が80/20～5/95の範囲で、かつアルコールの含有量A（重量%）が、2.55E-40.75≤A≤2.55E-15.75なる関係（ここで、EはEVOHのエチレン含有量（モル%）である）を満足させることが好ましく、溶液中に含有されるEVOHの量としては、20～50重量%（更には25～50重量%）が好ましい。また、溶液を調整する方法としては、イ）EVOHの粉体やペレット等を溶剤や溶剤/水の混合溶媒中で所定の濃度となるように溶解したり、ロ）EVOH製造時のケン化処理後のEVOHの溶剤溶液に溶剤、水またはその混合溶媒を適量添加したり、ハ）EVOH製造時の析出または析出—水洗後

の含水EVOHのペレットを溶剤または溶剤/水の混合溶媒中で所定の濃度と液組成になるように溶解したりする方法を挙げることができ、生産上好適には、ロ）の方法が採用され得る。

【0015】次に、上記で得られたEVOH溶液をストランド状に押し出してペレット化するのであるが、かかる溶液はそのままでもよいし、該溶液を適宜濃縮あるいは希釈したり、更には水を加えてストランド製造用の溶液を調整することも可能である。この時点で、飽和脂肪酸アミド（例えばステアリン酸アミド等）、不飽和脂肪酸アミド（例えばオレイン酸アミド等）、ビス脂肪酸アミド（例えばエチレンビスステアリン酸アミド等）、脂肪酸金属塩（例えばステアリン酸カルシウム等）、低分子量ポリオレフィン（例えば分子量500～10,000程度の低分子量ポリエチレン、又は低分子量ポリプロピレン等）などの滑剤、無機塩（例えばハイドロタルサイト等）、可塑剤（例えばエチレングリコール、グリセリン、ヘキサジオール等の脂肪酸多価アルコールなど）、酸化防止剤、紫外線吸収剤、着色剤、抗菌剤、アンチブロッキング剤、スリップ剤等を配合しても良い。

【0016】析出させる凝固液としては水又は水/アルコール混合溶媒、ベンゼン等の芳香族炭化水素類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、ジプロピルエーテル等のエーテル類、酢酸メチル、酢酸エチル、プロピオン酸メチル等の有機酸エステル等が用いられるが水又は水/アルコール混合溶媒が好ましい。該アルコールとしては、メタノール、エタノール、プロパノール等のアルコールが用いられるが、好ましくはメタノールが用いられる。

【0017】凝固液中の凝固液とEVOHのストランドとの重量比（凝固液/EVOHのストランド）としては、50～10000であることが好ましく、更には100～1000である。該範囲の重量比にすることにより、寸法分布が均一（直径及び長さ共に平均寸法が±5%以内のペレットの割合が95重量%以上、更には97重量%以上）なEVOHペレットを得ることが可能となる。更に該凝固液中に、カルボン酸を1～10000ppmおよび/またはカルボン酸金属塩を1～15000ppmおよび/またはカルボン酸エステルを1～5000ppm含有させることが好ましく、更にはカルボン酸を50～5000ppmおよび/またはカルボン酸金属塩を10～5000ppmおよび/またはカルボン酸エステルを10～10000ppm含有させるのが好ましい。該範囲のカルボン酸類を凝固液中に含有させることにより、寸法分布が均一なEVOHペレットを更に好適に得ることが可能となる。

【0018】かかるカルボン酸としては特に制限されないが、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、シユウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、クロトン酸、マレイン酸、イタコン酸等が挙げられるが、好ましくは

酢酸が用いられる。かかるカルボン酸金属塩としては特に制限されないが、ギ酸ナトリウム、ギ酸カリウム、ギ酸マグネシウム、ギ酸カルシウム、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、酢酸マグネシウム等が用いられるが、好ましくは酢酸ナトリウムが用いられる。かかるカルボン酸エステルとしては特に制限されないが、ギ酸メチル、ギ酸エチル、ギ酸プロピル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル等が用いられるが、好ましくは酢酸メチルが用いられる。

【0019】EVOH溶液を凝固液と接触させる温度は、 $-10 \sim 40^{\circ}\text{C}$ が好ましく、更には $0 \sim 20^{\circ}\text{C}$ で、特に $0 \sim 10^{\circ}\text{C}$ である。上記の有機溶媒は該ケン化物の非溶剤であるので、該EVOHが凝固液に溶解して樹脂損失を招く心配は殆どないが、なるべく低温での操作が安全である。EVOH溶液は任意の形状を有するノズルにより、上記の如き凝固液中にストランド状に押出されるのであるが、かかるノズルの形状としては、特に限定されないが、円筒形状が好ましく、その長さは $1 \sim 100 \text{ cm}$ が好ましく、更には $3 \sim 30 \text{ cm}$ で、内径は $0.1 \sim 10 \text{ cm}$ が好ましく、更には $0.2 \sim 5.0 \text{ cm}$ である。

【0020】かくしてノズルよりEVOH（溶液）がストランド状に押し出されるのであるが、ストランドは必ずしも一本である必要はなく、数本～数百本の間の任意の数で押し出し可能である。次いで、ストランド状に押し出されたEVOHは凝固が充分進んでから切断され、ペレット化されその後水洗される。かかるペレットの形状は、円柱状の場合は径が $1 \sim 6 \text{ mm}$ 、長さ $1 \sim 6 \text{ mm}$ のもの（更にはそれぞれ $2 \sim 5 \text{ mm}$ のもの）が、又球状の場合は径が $1 \sim 6 \text{ mm}$ のもの（更には $2 \sim 5 \text{ mm}$ のもの）が好ましい。また、水洗条件としては、該ペレットを温度 $10 \sim 40^{\circ}\text{C}$ （更には $20 \sim 40^{\circ}\text{C}$ ）の水槽中で水洗する。かかる水洗により、EVOH中のオリゴマーや不純物が除去される。

【0021】次いで、上記のペレット化の後に乾燥工程を経て、特定の含水率を有するEVOHペレットが得られるのである。かかる乾燥方法として、種々の乾燥方法を採用することが可能であるが、本発明では、流動乾燥を行うことが好ましく、更には流動乾燥処理後に静置乾燥処理を行う方法が特に好ましく、かかる乾燥方法について説明する。

【0022】ここで言う流動乾燥とは、実質的にEVOHペレットが機械的にもしくは熱風により搅拌分散されながら行われる乾燥を意味し、該乾燥を行うための乾燥器としては、円筒・溝型搅拌乾燥器、円筒乾燥器、回転乾燥器、流動層乾燥器、振動流動層乾燥器、円錐回転型乾燥器等が挙げられ、また、静置乾燥とは、実質的にEVOHペレットが搅拌、分散などの動的な作用を与えられずに行われる乾燥を意味し、該乾燥を行うための乾燥

器として、材料静置型としては回分式箱型乾燥器が、材料移送型としてはバンド乾燥器、トンネル乾燥器、堅型サイロ乾燥器等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

【0023】該流動乾燥処理時に用いられる加熱ガスとしては空気または不活性ガス（窒素ガス、ヘリウムガス、アルゴンガス等）が用いられ、該加熱ガスの温度としては、 $40 \sim 95^{\circ}\text{C}$ が好ましく、更には $60 \sim 90^{\circ}\text{C}$ が好ましい。また、該加熱ガスに含まれる水分率としては、 $0.5 \sim 2.5$ 重量%（更には $0.5 \sim 2.0$ 重量%）が好ましい。更に、乾燥器内の加熱ガスの速度は、 $0.7 \sim 10 \text{ m/sec}$ とすることが好ましく、更には $0.7 \sim 5.0 \text{ m/sec}$ で、特に $1.0 \sim 3.0 \text{ m/sec}$ が好ましく、かかる速度が $0.7 \text{ m/sec}$ 未満ではEVOHペレットの融着が起りやすく、逆に $10 \text{ m/sec}$ を越えるとEVOHペレットの割れ、欠け等の発生が起りやすくなって好ましくない。また、流動乾燥の時間としては、EVOHペレットの処理量にもよるが、通常は5分～36時間が好ましく、更には10分～24時間が好ましい。

【0024】上記の条件でEVOHペレットが流動乾燥処理されるのであるが、該処理後のEVOHペレットの含水率は $5.0 \sim 60$ 重量%（更には $10 \sim 55$ 重量%）とすることが好ましく、かかる含水率が $5.0$ 重量%未満では、静置乾燥処理後の得られるEVOHペレットを溶融成形した場合に吐出変動が起り易く、逆に $60$ 重量%を越えると後の静置乾燥処理時にEVOHペレットの融着が起りやすくなって好ましくない。また、かかる流動乾燥処理において、該処理前より $5.0$ 重量%以上（更には $10 \sim 45$ 重量%）含水率を低くすることが好ましく、該含水率の低下が $5.0$ 重量%未満の場合にも、後の（静置）乾燥処理時にEVOHペレットの融着が起りやすくなって好ましくない。

【0025】上記の如く流動乾燥処理されたEVOHペレットは、次いで静置乾燥処理に供されるのであるが、かかる静置乾燥処理に用いられる加熱ガスも同様に不活性ガス（窒素ガス、ヘリウムガス、アルゴンガス等）が用いられるが、該加熱ガスの温度は $75^{\circ}\text{C}$ 以上が好ましく、更には $85 \sim 150^{\circ}\text{C}$ で、該温度が $75^{\circ}\text{C}$ 未満では、乾燥時間を極端に長くする必要があり、経済的に不利となって好ましくない。また、該加熱ガスに含まれる水分率としては、 $0.5 \sim 2.5$ 重量%（更には $0.5 \sim 2.0$ 重量%）が好ましい。

【0026】更に乾燥器内のガスの速度は $1.0 \text{ m/sec}$ 未満とすることが好ましく、更には $0.01 \sim 0.5 \text{ m/sec}$ が好ましく、かかる速度が $1 \text{ m/sec}$ を越えるとEVOHペレットを静置状態に保つことが困難となり好ましくない。また、静置乾燥処理の時間もEVOHペレットの処理量により一概に言えないが、通常は10分～72時間が好ましく、更には $1.0 \sim 48$ 時間

10

20

30

40

50

が好ましい。上記の条件でEVOHペレットが静置乾燥処理されて最終的に乾燥されたEVOHペレットが得られるのであるが、該処理後のEVOHペレットの含水率は0.01~0.5重量%（更には0.02~0.4重量%）になるようにするのが好ましく、該含水率が0.01重量%未満および0.5重量%を越えると滑剤の付着が不均一になり易く好ましくない。次いで、上記の乾燥処理の後に、得られた特定の含水率を有するEVOHペレット表面に滑剤を付着させることにより、目的とするEVOHペレットが得られるのである。

【0027】滑剤の種類としては、高級脂肪酸（例えばラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ペルヒン酸、オレイン酸等）、高級脂肪酸金属塩（前述の高級脂肪酸のアルミニウム塩、カルシウム塩、亜鉛塩、マグネシウム塩、バリウム塩等）、高級脂肪酸エステル（前述の高級脂肪酸のメチルエステル、イソプロピルエステル、ブチルエステル、オクチルエステル等）、高級脂肪酸アミド（ステアリン酸アミド、ペルヒン酸アミド等の飽和脂肪酸アミド、オレイン酸アミド、エルカ酸アミド等の不飽和脂肪酸アミド、エチレンビスステアリン酸アミド、エチレンビスオレイン酸アミド、エチレンビスエルカ酸アミド、エチレンビスラウリン酸アミド等のビス脂肪酸アミド）、低分子量ポリオレフィン（例えば分子量500~10,000程度の低分子量ポリエチレン、又は低分子量ポリプロピレン等、又はその酸変性品）、高級アルコール、エポキシオリゴマー、フッ化エチレン樹脂等が挙げられ、好適には高級脂肪酸および/またはその金属塩、エステル、アミドが、更に好適には高級脂肪酸金属塩および/または高級脂肪酸アミドが用いられる。

【0028】滑剤の性状としては、固体状（粉末、微粉末、フレーク等）、半固体状、液体状、ペースト状、溶液状、エマルジョン状（水分散液）等、任意の性状のものが使用可能であるが、本発明の目的とするEVOHペレットを均一に得るためには、エマルジョン状のものが好ましい。

【0029】かかる滑剤をEVOHペレットの表面に付着させる方法としては、ブレンダー等で滑剤とEVOHペレットを混合させて付着させる方法、滑剤の溶液又は分散液にEVOHペレットを浸漬させて付着させる方法、EVOHペレットに滑剤の溶液又は分散液をスプレーして付着させる方法等を挙げることができ、好適には、ブレンダー等にEVOHペレットを仕込んで攪拌下にエマルジョン状の滑剤を、EVOHペレット100重量部に対して滑剤の固形分として0.001~1重量部/hr、更には0.01~0.1重量部/hrの速度で徐々に添加することが、滑剤の均一付着のためには好ましい。滑剤の添付量としては、EVOHペレットに対して10~1000ppm、更には20~500ppmが、溶融成形時のフィード性が安定する点で好ましい。

【0030】加えて、本発明のEVOHペレットが得られるわけであるが、かかるEVOHペレットには、更に、必要に応じて、滑剤（上記以外の滑剤）、可塑剤、熱安定剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、着色剤、乾燥剤、酸素吸収剤、抗菌剤、フィラーなどの添加剤やポリオレフィン、ポリアミド等の他樹脂を配合することも可能である。特にゲル発生防止剤として、ハイドロタルサイト系化合物、ヒンダードフェノール系、ヒンダードアミン系熱安定剤、高級脂肪酸カルボン酸の全金属塩を添加することもできる。

【0031】また、EVOHとして、異なる2種以上のEVOHを用いることも可能で、このときは、エチレン含有量が5モル%以上異なり、及び/又はケン化度が1モル%以上異なるEVOHのブレンド物を用いることにより、ガスバリア性を保持したまま、更に高延伸時の延伸性、真空圧縮成形や深絞り成形などの二次加工性が向上するので有用である。かくして得られたEVOHペレットは、溶融成形等により、フィルム、シート、容器、繊維、棒、管、各種成形品等に成形され、又、これらの粉砕品（回収品を再使用する時など）を用いて再び溶融成形に供することもでき、かかる溶融成形方法としては、押出成形法、射出成形法が主として採用される。溶融成形温度は、150~300℃の範囲から選ぶことが多い。また、本発明で得られたEVOHペレットは、単層として用いることもできるし、EVOHペレットからなる層の少なくとも片面に熱可塑性樹脂等を積層して多層積層体として用いることも有用である。

【0032】該積層体を製造するに当たっては、該EVOHペレットからなる層の片面又は両面に他の基材を積層するのであるが、積層方法としては、例えば該EVOHペレットからなるフィルムやシートに熱可塑性樹脂を溶融押出する方法、逆に熱可塑性樹脂等の基材に該EVOHペレットを溶融押出する方法、該EVOHペレットと他の熱可塑性樹脂とを共押出する方法、更には本発明で得られたEVOHペレットからなるフィルムやシートと他の基材のフィルム、シートとを有機チタン化合物、イソシアネート化合物、ポリエーテル系化合物、ポリウレタン化合物等の公知の接着剤を用いてドライラミネートする方法等が挙げられる。

【0033】共押出の場合の相手側樹脂としては直鎖状低密度ポリエチレン、低密度ポリプロピレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、アイソノマー、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-アクリル酸エステル共重合体、ポリプロピレン、ポリプロピレン- $\alpha$ -オレフィン（炭素数4~20の $\alpha$ -オレフィン）共重合体、ポリブテン、ポリペンテン等のオレフィンの単独又は共重合体、或いはこれらのオレフィンの単独又は共重合体を不飽和カルボン酸又はそのエステルでグラフト変性したものなどの広義のポリオレフィン系樹脂、ポリエステル、ポリアミド、共重合

ポリアミド、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、アクリル系樹脂、ポリスチレン、ビニルエステル系樹脂、ポリエステルエラストマー、ポリウレタンエラストマー、塩素化ポリエチレン、塩素化ポリプロピレン、ポリケトン、ポリアルコール等が挙げられる。他のEVOHも共押出可能である。上記のなかでも、共押出製膜の容易さ、フィルム物性（特に強度）の実用性の点から、ポリプロピレン、ポリアミド、ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリスチレン、PET、PENが好ましく用いられる。

【0034】更に、本発明で得られるEVOHペレットから一旦フィルムやシート等の成形物を得、これに他の基材を押出コートしたり、他の基材のフィルム、シート等を接着剤を用いてラミネートする場合、前記の熱可塑性樹脂以外に任意の基材（紙、金属箔、一軸又は二軸延伸プラスチックフィルム又はシート、織布、不織布、金属綿紙、木質等）が使用可能である。

【0035】積層体の層構成は、本発明で得られたEVOHペレットからなる層をa（ $a_1, a_2, \dots$ ）、他の基材、例えば熱可塑性樹脂層をb（ $b_1, b_2, \dots$ ）とするとき、フィルム、シート、ボトル状であれば、a/bの二層構造のみならず、b/a/b、a/b/a、 $a_1/a_2/b$ 、 $a/b_1/b_2$ 、 $b_1/b_2/a/b_1/b_2$ 等任意の組み合わせが可能であり、フィラメント状ではa、bがバイメタル型、芯（a）-鞘（b）型、芯（b）-鞘（a）型、或いは偏心芯鞘型等任意の組み合わせが可能である。

【0036】かくして得られた積層体の形状としては任意のものであってよく、フィルム、シート、テープ、ボトル、パイプ、フィラメント、異型断面押出物等が例示される。又、得られる積層体は必要に応じ、熱処理、冷却処理、圧延処理、印刷処理、ドライラミネート処理、溶液又は溶融コート処理、製袋加工、深絞り加工、箱加工、チューブ加工、スプリット加工等を行うことができる。上記の如く得られたフィルム、シート或いは容器等は食品、医薬品、工業薬品、農業等各種の包装材料として有用である。

【0037】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明する。尚、実施例中「部」、「%」とあるのは特に断り  
40 ない限り重量基準を示す。

〔単軸押出機による製膜条件〕

スクリーン内径	4.0 mm
L/D	28
スクリーン圧縮比	3.2
Tダイ	コートハンガータイプ
ダイ巾	450 mm
押出温度	C1:190℃      H:210℃
	C2:210℃      D:210℃
	C3:220℃

\* 【0038】実施例1

EVOH [エチレン含有量35モル%、ケン化度99.5モル%、MI12g/10分(210℃、荷重2160g)]の水/メタノール(水/メタノール=40/60混合重量比)混合溶液(EVOH濃度40%)を10kg/時の速度で、酢酸50ppmを含有するメタノール5%と水5%よりなる5℃に維持された凝固浴槽に円筒形のノズルよりストランド状に押し出し、凝固浴槽の端部に付設された引き取りコーラーにより、凝固浴槽中に60秒接触させた後、ストランドを凝固浴槽から引き出した。凝固浴(凝固液)中の凝固液とEVOHのストランドの重量比は1000であった。次いで、該ストランドをカンターで切断して、直径3.8mm、長さ4mmの白色の多孔性のペレットを得た。次いで、かかるペレットを30℃の温水で洗浄して、含水率56%の多孔性ペレットを得た。

【0039】更にかかる多孔性ペレットを同分式塔型流動層乾燥器にて、温度75℃の窒素ガスを2m/secの線速度で通過させて3.5時間乾燥を行って、含水率を20%とした後に、同分式通気箱型乾燥器を用いて、温度125℃、水分含有率0.5%の窒素ガスを0.3m/secの線速度で通過させて18時間乾燥を行って含水率0.3%の乾燥EVOHペレットを得た。得られたペレットの寸法は直径2.8mm、長さ2.9mmの円筒状で、寸法分布は均一(直径及び長さ共に平均寸法が±5%以内のペレットの割合が98%)なものであり、異形状ペレットの割合は0.05%であった。

【0040】次いで、かかるペレット100kgを円筒型ブレンダーに入れて、攪拌しながら、滑剤[日本油脂社製「アルフローH-50E」、エチレンビスステアリン酸アミドの水分散液、固形分20%に調整して使用]を200g/hrの割合で連続的に30分間添加した。該添加が終了後も30分間攪拌を続けて、滑剤の付着量が200ppmの本発明のEVOHペレットを得た。尚、かかるEVOHペレットの安息角及び嵩密度は本文中記載の方法で測定したところ、それぞれ33°及び0.67cc/gであった。得られたEVOHペレットを用いて、下記の条件で3時間製膜を行って、トルク変動、吐出量変動、膜厚変化について、以下の要領で評価を行った。

\* 【0041】



C4:220℃

【0042】（トルク変動）連続製膜中の押出機のモーター負荷（スクリー回転数60rpm）時のスクリートルクA（アンペア）を連続的に測定して、その変動を調べて、以下の通り評価した。

- ——— ±5%未満の変動
- △ ——— ±5～±10%未満の変動
- × ——— ±10%以上の変動

【0043】（吐出量変動）連続製膜中の押出機からのEVOHの吐出量を1分毎に測定して、その変動を調べて、以下の通り評価した。

- ——— ±2%未満の変動
- △ ——— ±2～±5%未満の変動
- × ——— ±5%以上の変動

【0044】（膜厚変化）MD方向のフィルムの厚みを連続的に測定して、膜厚40μmを中心値として、膜厚の変化比を求めて、以下の通り評価した。

- ——— ±5%未満の変化比
- △ ——— ±5～±10%未満の変化比
- × ——— ±10%以上の変化比

【0045】実施例2

EVOH【エチレン含有量42モル%、ケン化度99.6モル%、MI8.0g/10分（210℃、荷重2160g）】の水/メタノール（水/メタノール=25/75混合重量比）混合溶液（EVOH濃度36%）を10kg/時の速度で、酢酸ナトリウムを100ppm含有するメタノール5%と水95%よりなる5℃に維持された凝固浴槽に円筒形のノズルよりストランド状に押し出し、凝固浴槽の端部に付設された引き取りローラーにより、凝固浴槽中に80秒接触させた後、ストランドを凝固浴槽から引き出した。凝固浴（凝固液）中の凝固液とEVOHのストランドの重量比は1100であった。次いで、該ストランドをカッターで切断して、直径3.8mm、長さ4.0mmの白色の多孔性のペレットを得た。次いで、かかるペレットを30℃の温水で洗浄して、含水率6.0%の多孔性ペレットを得た。

【0046】更にかかる多孔性ペレットを連続横型多室式流動層乾燥器にて、温度75℃の窒素ガスを1.5m/secの線速度で通過させて4時間乾燥を行って、含水率2.5%とした後に、同分式通気箱型乾燥器を用いて、温度125℃の窒素ガスを0.3m/secの線速度で通過させて20時間乾燥を行って含水率0.25%の乾燥EVOHペレットを得た。得られたペレットの寸法は直径2.7mm、長さ2.8mmの円筒状で、寸法分布は均一（直径及び長さ共に平均寸法が±5%以内のペレットの割合が98%）なものであり、異形状ペレットの割合は0.04%であった。

【0047】次いで、かかるペレット100kgを円筒型ブレンダーに入れて、攪拌しながら、滑剤【日本油脂社製「アルフローH-50E」、エチレンビスステアリ

ン酸アミドの水分散液、固形分20%に調整して使用】を180g/hrの割合で連続的に25分間添加した。該添加が終了後も30分間攪拌を続けて、滑剤の付着量が150ppmの本発明のEVOHペレットを得た。尚、かかるEVOHペレットの安息角及び高密度は本文中記載の方法で測定したところ、それぞれ34°及び0.69cc/gであった。得られたEVOHペレットについて、実施例1と同様に評価を行った。

【0048】実施例3

EVOH【エチレン含有量30モル%、ケン化度99.6モル%、MI8.1g/10分（210℃、荷重2160g）】の水/メタノール（水/メタノール=60/40混合重量比）混合溶液（EVOH濃度36%）を10kg/時の速度で、酢酸メチル50ppmを含有するメタノール4%と水96%よりなる3℃に維持された凝固浴槽に円筒形のノズルよりストランド状に押し出し、凝固浴槽の端部に付設された引き取りローラーにより、凝固浴槽中に120秒接触させた後、ストランドを凝固浴槽から引き出した。凝固浴（凝固液）中の凝固液とEVOHのストランドの重量比は1100であった。次いで、該ストランドをカッターで切断して、直径4.2mm、長さ4.5mmの白色の多孔性のペレットを得た。次いで、かかるペレットを30℃の温水で洗浄して、含水率5.9%の多孔性ペレットを得た。

【0049】更にかかる多孔性ペレットを同分式塔型流動層乾燥器にて、温度80℃の窒素ガスを2.0m/secの線速度で通過させて3時間乾燥を行って、含水率3.0%とした後に、同分式回転乾燥器を用いて、温度125℃の窒素ガスを0.08m/secの線速度で通過させて22時間乾燥を行って含水率0.3%の乾燥EVOHペレットを得た。得られたペレットの寸法は直径3.2mm、長さ3.4mmの円筒状で、寸法分布は均一（直径及び長さ共に平均寸法が±5%以内のペレットの割合が98%）なものであり、異形状ペレットの割合は0.07%であった。

【0050】次いで、かかるペレット100kgを円筒型ブレンダーに入れて、攪拌しながら、滑剤【日本油脂社製「アルフローH-50E」、エチレンビスステアリン酸アミドの水分散液、固形分15%に調整して使用】を200g/hrの割合で連続的に30分間添加した。該添加が終了後も30分間攪拌を続けて、滑剤の付着量が150ppmの本発明のEVOHペレットを得た。尚、かかるEVOHペレットの安息角及び高密度は本文中記載の方法で測定したところ、それぞれ34°及び0.71cc/gであった。得られたEVOHペレットについて、実施例1と同様に評価を行った。

【0051】実施例4

実施例1において、得られた含水率0.3%の乾燥EVOHペレット100kgを円筒型ブレンダーに入れて、

攪拌しながら、滑剤〔中京油脂社製「ハイドリンZ-7-30」、ステアリン酸亜鉛の水分散液、固形分20%に調整して使用〕を200g/hrの割合で連続的に30分間添加した。該添加が終了後も30分間攪拌を続けて、滑剤の付着量を200ppmとした以外は同様に行って、安息角及び高密度が、それぞれ36°及び0.67cc/gのEVOHペレットを得た。得られたEVOHペレットについて、実施例1と同様に評価を行った。

#### 【0052】実施例5

実施例2において、得られた含水率0.25%の乾燥EVOHペレット100kgを円筒型ブレンダーに入れて、攪拌しながら、滑剤〔中京油脂社製「セロゾール920」、ステアリン酸の水分散液、固形分18%〕を180g/hrの割合で連続的に25分間添加した。該添加が終了後も30分間攪拌を続けて、滑剤の付着量が150ppmとした以外は同様に行って、安息角及び高密度が、それぞれ38°及び0.69cc/gのEVOHペレットを得た。得られたEVOHペレットについて、実施例1と同様に評価を行った。

#### 【0053】比較例1

EVOH〔エチレン含有量35モル%、ケン化度99.5モル%、MI:2g/10分(210℃、荷重2160g)〕の水/メタノール(水/メタノール=60/40混合重量比)混合溶液(EVOH濃度40%)を10kg/時の速度で、メタノール5%と水95%よりなる25℃に維持された凝固浴槽に円筒形のノズルよりストランド状に押し出し、凝固浴槽の端部に付設された引き取りローラーにより、凝固浴槽中に10分接触させた後、ストランドを凝固浴槽から引き出した。次いで、該ストランドをカッターで切断して、直径3.8mm、長さ4mmの白色の多孔性のEVOHペレットを得た。次いで、かかるペレットを50℃の温水で洗浄して、含水率5.6%の多孔性ペレットを得た。

【0054】更にかかる多孔性ペレットを回分式通気箱型乾燥器にて、温度70℃の窒素ガスを通過させて12時間乾燥を行って、含水率を3.5%とした後に、回分式塔型流動層乾燥器を用いて、温度120℃の窒素ガスで18時間乾燥を行って含水率0.3%の乾燥EVOHペ

\*レットを得た。尚、かかるEVOHペレットの安息角及び高密度は本文中記載の方法で測定したところ、それぞれ46°及び0.59g/ccであった。得られたEVOHペレットについて、実施例1と同様に評価を行った。

#### 【0055】比較例2

実施例1において、得られた含水率0.3%の乾燥EVOHペレット100kgを円筒型ブレンダーに入れて、攪拌しながら、滑剤〔日本油脂社製「アルフローH-50T」、エチレンビスステアリン酸アミドの微粉末〕120gを一括で添加して30分間攪拌を続けて、滑剤の付着量が1200ppmのEVOHペレットを得た。尚、かかるEVOHペレットの安息角及び高密度は本文中記載の方法で測定したところ、それぞれ28°及び0.66g/ccであった。得られたEVOHペレットについて、実施例1と同様に評価を行った。実施例及び比較例の評価結果を表1にまとめて示す。

#### 【0056】

【表1】

	トルク変動	吐出量変動	膜厚変化
実施例1	○	○	○
" 2	○	○	○
" 3	○	○	○
" 4	○	○	○
" 5	△	○	○
比較例1	×	△	×
" 2	△	△	×

#### 【0057】

【発明の効果】本発明のEVOHペレットは、特定の安息角を有するため、熔融成形時に押出機へのフィード性に優れ、成形中の押出機のトルク変動と吐出変動が少なく、形状や厚み等の寸法精度に優れた成形物を得ることができ、更には各種の積層体とすることもでき、食品や医薬品、農薬品、工業薬品包装用のフィルム、シート、チューブ、ボトル、カップ、袋、容器等の用途に非常に有用である。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テーマコード(参考)

C 08 L 29:04

F ターム (参考) 4F070 AA26 AA28 DA05 DA32 DA48  
DA55 DB07 DC07 DC08 DC09  
4F201 AA04E AA19E AC01 AC01  
AR15 AR20 BA02 BC02 BC12  
BC19 BC29 BD05 BL12 BL42  
BL43  
4J100 AA02P AC04Q BA03H CA04  
HA08